

УДК 666.189.3

*И. М. ТЕРЕЩЕНКО, О. Б. ДОРМЕШКИН, А. П. КРАВЧУК, Б. П. ЖИХ*

**ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ПОЛИСИЛИКАТОВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ  
ВСПЕНЕННЫХ ВОДОСТОЙКИХ МАТЕРИАЛОВ ТИПА  $R_2O \cdot nSiO_2$**

*Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь,  
e-mail: terechtchenko@belstu.by, dormeshkin@yandex.ru,  
kravchuk@belstu.by, zhih@belstu.by*

Установлены закономерности синтеза полисиликатов натрия из суспензий аморфного кремнеземистого сырья с ограниченным водосодержанием. Получены гранулированные теплоизоляционные материалы с хорошими тепло- и звукоизоляционными характеристиками.

*Ключевые слова:* полисиликаты натрия, синтез, кремнегель.

*I. M. TERESCHENKO, O. B. DORMESHKIN, A. P. KRAVCHUK, B. P. ZHIH*

**HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF POLYSILICATES IN PRODUCTION  
OF FOAM WATER-RESISTANT  $R_2O \cdot nSiO_2$  MATERIALS**

*Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus,  
e-mail: terechtchenko@belstu.by, dormeshkin@yandex.ru, kravchuk@belstu.by, zhih@belstu.by*

Regularities of sodium polysilicates' synthesis from suspensions of amorphous silica materials with limited water content have been established. Granular insulating materials with good heat and sound insulating properties have been obtained.

*Keywords:* sodium polysilicates, synthesis, silica gel.

Как известно, к группе полисиликатов относятся соединения с кремнеземистым модулем  $M = 4-25$ , отличительной чертой которых является устойчивость к воде, особенно горячей. Гидрогели, а, вернее, получаемые на их основе ксерогели щелочных полисиликатов представляют технический интерес, поскольку наряду с другими полезными свойствами обладают способностью вспениваться при определенных условиях с образованием легких неорганических материалов с тонкопористой ячеистой структурой. Данные материалы могут использоваться в качестве тепло- и звукоизоляторов, поглотителей (жидкостей и газов), фильтров и др.

С точки зрения теории важен тот факт, что в данной работе синтез гидрогелей на основе высокомодульной ( $M > 5,0$ ) части системы  $Na_2O-SiO_2-H_2O$  осуществлялся при ограниченном водосодержании исходных смесей ( $<55\%$ ). Традиционно синтез полисиликатов осуществляется на основе гидрозолей кремнезема в многоводных системах при соотношении т/ж =  $1:(2,5-5,0)$  [1, 2]. Требование же ограничения влажности реакционных смесей связано с необходимостью последующего вспенивания полученных продуктов синтеза. Известно [3], что при синтезе гидрогелей из разбавленных растворов получают рыхлые и весьма объемные структуры, уплотнение которых приводит к напряжениям и разрушению материала. Повышенное содержание воды при синтезе полисиликатов щелочных металлов в данном случае приводило к неоднородной структуре вспененных материалов, наличию крупных полостей, низким показателям механической прочности и водостойкости, т. е. отрицательно влияет на качество теплоизоляционных материалов.

Второй особенностью является использование в качестве аморфного кремнеземистого сырья кремнегеля, являющегося побочным продуктом производства минеральных удобрений путем кислотной обработки фосфатных руд в условиях ОАО «Гомельский химический завод». Данный

отходный продукт практически не используется в настоящее время и загрязняет окружающую среду, представляя собой дисперсную систему, включающую до 60 % воды в исходном состоянии. В сухом же состоянии – это высокопористый продукт с насыпной плотностью около 350 кг/м<sup>3</sup> и именно микропористая структура кремнезема определяет эффективность всего технологического цикла производства теплоизоляторов на его основе.

Предварительно проведенные попытки синтеза полисиликатов на основе смеси кремнегеля и NaOH выявили недостаточную реакционную способность исходного кремнегеля, поскольку свободный NaOH обнаруживался еще и после 3,0–3,5 ч синтеза при 80 °С.

Отсюда вытекает необходимость механоактивации кремнеземистого сырья, структура которого представлена агрегированными частицами аморфного SiO<sub>2</sub>. В ходе исследований установлено, что лучший результат обеспечивает активация кремнегеля в шаровой мельнице. Помимо традиционных последствий механоактивации – диспергации частиц, получения свежесформированных поверхностей, их гидратации – в данном случае происходит освобождение связанной воды кремнегеля с переходом ее в свободное состояние. В итоге образуется легкотекучая суспензия аморфного кремнезема в воде, которая может длительное время храниться без риска схватывания и оседания (при условии слабого перемешивания). Полученная суспензия активированного кремнезема в реакторе смешивалась с гидроксидом натрия для получения полисиликатов натрия. При этом дополнительного введения воды в производственный цикл не осуществлялось.

Исследования показали, что синтез полисиликатов – это сложный многостадийный процесс, причем отдельные его стадии могут протекать последовательно, но могут накладываться друг на друга. Основным химическим процессом при синтезе полисиликатов на основе кремнегеля является реакция деполимеризации кремнезема. При этом NaOH взаимодействует с реакционными центрами на поверхности частиц и в объеме, что приводит к их растворению. На этой стадии исчезает зернистость, система становится однородной (на уровне коллоида) на выходе. Лимитирующей стадией деполимеризации является диффузия групп OH<sup>–</sup> к реакционным зонам, в связи с чем необходимо интенсивное перемешивание смеси. Далее в процессе перехода суспензии кремнезема в полисиликат протекают следующие стадии: коагуляции смеси в результате роста ионной силы суспензии после введения NaOH, сопровождающаяся легким схватыванием смеси; диспергации первично образовавшихся коагуляционных комплексов и ростом лиофильности системы. Данная стадия сопровождается разжижением начавшей сгущаться смеси.

В заключение протекает стадия поликонденсации – формирование вторичных структур, сопровождаемая монотонным повышением вязкости системы вплоть до полного ее затвердевания и перехода в хрупкое состояние. Структура получаемого продукта не содержит зерен (коллоид), однородна, вещество остекловано, но не прозрачно.

Таким образом, принципиальных отличий в ходе синтеза полисиликатов на основе суспензий кремнегеля в сравнении с синтезом из гидрозолей кремнезема не фиксируется. Следует отметить лишь сильную зависимость свойств получаемых гидрогелей от условий синтеза, а также условий их старения, что несомненно связано с относительно небольшим содержанием воды в смеси. Зачастую характеристики конечного продукта оказываются неоднородной функцией состава смеси. Эта неоднородность, с одной стороны, создает определенные сложности при получении материалов с заданными свойствами, хотя, с другой – растут возможности модифицирования свойств материалов.

Особую проблему при синтезе создавало наложение стадии поликонденсации на начальные, что сопровождалось быстрым схватыванием продуктов синтеза, незавершенностью стадий, зернистой структурой продукта. На основе подобных материалов не удастся получить прочные вспененные материалы с равномерной мелкопористой структурой, что является основной целью проводимых исследований. В связи с этим особое значение приобрело создание условий синтеза, обеспечивающих разделение во времени и полное последовательное протекание всех стадий синтеза полисиликатов. Речь идет прежде всего о влиянии температуры, интенсивности режима перемешивания и их продолжительности на каждой стадии синтеза на характеристики конечного (вспененного) продукта.

Так, экспериментально установлено, что на первой стадии синтеза нагрев смеси нецелесообразен из-за быстрого ее схватывания. Увеличение температуры в ходе реакции растворения кремнезема (экзотермический процесс) до 30–35 °С не оказывает вредного воздействия при условии интенсивного перемешивания смеси, так же как некоторое возрастание вязкости в ходе образования первичных коагуляционных структур. Этот же режим сохраняется и на третьей стадии синтеза – диспергации (пептизации) первичных структур, сопровождающейся видимым снижением вязкости – «разжижением» системы. При отработанных параметрах синтеза общая продолжительность первых трех стадий составляет 25–30 мин, что является свидетельством высокой скорости процесса. На последней стадии (поликонденсация) режим резко изменяется: осуществляется быстрый нагрев смеси до 80–85 °С при периодическом перемешивании, необходимом для выравнивания температуры по объему реактора. При этом вязкость суспензии быстро возрастает с переходом суспензии в пластическое состояние с последующим твердением. Экспериментально показано, процесс поликонденсации продукта должен быть завершен как можно более полно, что весьма важно для механических характеристик вспененных продуктов, получаемых на основе гидрогеля. Это осуществляется в ходе дополнительной стадии – сушки и старения гидрогеля, режимы которых также должны быть оптимизированы.

Получаемый в ходе сушки ксерогель полисиликатов натрия представляет собой твердый хрупкий продукт, который подвергается механической грануляции с классификацией, обеспечивающих получение первичных гранул заданного размера. На последней технологической стадии осуществляется вспенивание исходных гранул с трехкратным увеличением объема при температуре 250–400 °С. Получаемый вспененный остеклованный гранулированный материал обладает свойствами, представленными в таблице.

**Характеристики вспененного материала**

Характеристики	Гранулы базового (стандартного) размера		
Размер, мм	1–2	2–4	4–8
Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	230 ± 30	200 ± 20	170 ± 20
Прочность при сжатии, кН/мм <sup>2</sup>	1,4	1,2	1,0
Водостойкость (потери массы при кипячении), %	3,8	3,5	3,4
Теплопроводность, Вт/(м·К)	0,07	0,06	0,055
Температура размягчения, °С	780		

Проведенные расчеты показали, что относительно низкая себестоимость синтезированного материала (55–60 у.е./м<sup>3</sup>), а также высокий уровень основных характеристик делают его конкурентоспособным на рынке и обеспечивает широкий спектр областей применения.

### Список использованной литературы

1. Способ получения водных силикатов или жидких стекол с использованием жидкой фазы гидротермального раствора: пат. 2320538 РФ, МПК C01B 33/32 / Л. М. Антипин, Н. А. Тюрина, В. Н. Кашпура, В. А. Горбач; заявитель Антипин Л. М., Тюрина Н. А., Кашпура В. Н., Горбач В. А.; заявл. 25.08.2006; опубл. 27.03.2008.
2. Жидкое стекло и водные растворы силикатов, как перспективная основа технологических процессов получения новых нанокomпозиционных материалов / О. Л. Фиговский, П. Г. Кудрявцев // Инженерный вестник Дона. – 2014. – № 2.
3. Корнеев, В. И. Растворимое и жидкое стекло / В. И. Корнеев, В. В. Данилов. – СПб.: Стройиздат, 1996. – 216 с.

*Поступила в редакцию 08.12.2015*